

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLATED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS
- UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

CLIPPEDIMAGE= JP357126175A

PAT-NO: JP357126175A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 57126175 A

TITLE: AMORPHOUS SILICON CARBIDE/AMORPHOUS SILICON HETERO  
JUNCTION  
OPTOELECTRIC ELEMENT

PUBN-DATE: August 5, 1982

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HAMAKAWA, YOSHIHIRO

OWADA, YOSHIHISA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KANEYAFUCHI CHEM IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP56012313

APPL-DATE: January 29, 1981

INT-CL\_(IPC): H01L031/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain high optoelectric conversion efficiency when a hetero junction optoelectric element is to be formed by a method wherein a thin film doped with amorphous silicon carbide is used at least for one side of the P type layer or the N type layer of a P-I-N junction.

CONSTITUTION: When the hetero junction optoelectric element is to be formed, the element having the form to be injected with light from the P type layer side is constituted of glass 19, a transparent electrode 20, a P type a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> layer 21, an I type a-Si layer 22, an N type a-Si layer 23, and an electrode 24 from the injecting side of light. When light is to be injected in the N type layer side, the element is constituted of a transparent electrode 29, an N type a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> layer 28, an I type a-Si layer 27, a P type a-Si layer 26, and an electrode substrate 25 from the light injecting side. In this constitution, the layer indicated with a general expression of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> layer is the layer doped

with  
amorphous silicon carbide, x is selected as 0.05~0.95, and electric conductivity is made as  
 $10^{8-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .  
Moreover silane, silane fluoride, hydrocarbon, hydrocarbon fluoride, etc., is used as the material, and is formed to have thickness of 30~300 Å by plasma decomposition, etc.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-126175

⑥Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 31/04

識別記号

府内整理番号  
7021-5F

⑫公開 昭和57年(1982)8月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑬アモルファシリコンカーバイト / アモルフ  
アスシリコンヘテロ接合光電素子

川西市南花屋敷3-17-4

⑭発明者 太和田善久

⑮特 頼 昭56-12313

神戸市北区大池見山台14-39

⑯出 頼 昭56(1981)1月29日

⑰出願人 鎌淵化学工業株式会社

特許法第30条第1項適用 昭和56年1月24日

大阪市北区中之島3丁目2番4

日刊工業新聞に発表

号

⑱発明者 浜川圭弘

⑲代理人 弁理士 内田敏彦

## 明細書

## 1. 発明の名称

アモルファシリコンカーバイト / アモルファス  
シリコンヘテロ接合光電素子

## 2. 特許請求の範囲

1. シラン又はフッ化シランのグロー放電分解法  
で得られるアモルファシリコンpin接合光電  
素子において、p層又はn層の少なくとも一方  
にシラン又はその誘導体、フッ化シラン又は誘  
導体から逃げられる少なくとも一種以上のガスと、  
ハイドロカーゴン、フッ化ハイドロカーゴン、  
アルキルシラン又はフッ化アルキルシラン又は  
その誘導体から逃げられる少なくとも一種以上の  
ガスとの混合物をグロー放電分解して得られる  
一般式  $\text{Si}-\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_{(x)}$  で示されるアモルファス  
シリコンカーバイトを用いる事を特徴とするア  
モルファシリコンカーバイト / アモルファス  
シリコンヘテロ接合光電素子。

2. 前記の一般式  $\text{Si}-\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_{(x)}$  で表わされるア  
モルファシリコンカーバイトは、そのアトミ

ックフラクション  $x$  が約 0.05 から約 0.95 で  
ある事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載  
のアモルファシリコンカーバイト / アモルフ  
アスシリコンヘテロ接合光電素子。

3. 前記アモルファシリコンカーバイトは、電  
極における電気伝導率が約  $10^6$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 以上で  
ある事を特徴とする特許請求の範囲第1項又は  
第2項記載のアモルファシリコンカーバイト  
/ アモルファシリコンヘテロ接合光電素子。

4. 前記アモルファシリコンカーバイトは、そ  
の厚みが約  $30 \mu$  から約  $300 \mu$  のp型ドープ  
層である事を特徴とする特許請求の範囲第1項、  
第2項又は第3項記載のアモルファシリコン  
カーバイト / アモルファシリコンヘテロ接合  
光電素子。

5. 前記アモルファシリコンカーバイトは、電  
極における電気伝導率が約  $10^7$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 以  
上のn型ドープ層である事を特徴とする特許  
請求の範囲第1項又は第2項記載のアモルファス  
シリコンカーバイト / アモルファシリコンヘ

アモルファスシリコン。

6 前記アモルファスシリコンカーバイトは、その組みが約30Åから300Åのn型ドープ層である事を特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第5項記載のアモルファスシリコンカーバイト/アモルファスシリコンヘテロ接合光電素子。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、アモルファスシリコンカーバイト/アモルファスシリコンヘテロ接合光電素子に関する。

シラン(81B<sub>4</sub>)のプラズマ分解法で得られるアモルファスシリコンは、W. E. Spear等によつて、PH<sub>3</sub>やB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>でドープする事により、その伝導度を大きく変える事ができることが発見され(1976年)D. E. Carlson等によつてアモルファスシリコンを用いた太陽電池が試作(1976年)されて以来注目を集め、アモルファスシリコン薄膜太陽電池の効率を改善する研究が活発に行なわれている。これまでの研究により、アモルファスシリコン

薄膜光電素子の構造としてはシヨフトキーパリヤー型、pin型、MIS型、ヘテロ接合型があり、そのうち前三者が高効率太陽電池として有望視されている。すなわちシヨフトキーパリヤー型で5.5% (D. E. カールソン他、1977年)、MIS型で4.8% (J. I. B. ウィルソン他、1978)、pin型で4.5% (浜川圭弘 1978)の変換効率が達成されている。

pinジャンクション型太陽電池の場合、p型又はn型アモルファスシリコンではキャリヤーの寿命が短かく、有効なキャリヤーにならず、また光の吸収係数が1層に比べて大きい事からp層での光の吸収ロスが大きい点に問題があつた。このような欠点を改良する為にインバータードpin型の光電素子が提案されている。すなわちn型アモルファスシリコン側から光を照射する素子である。この素子はp型に比べると光の吸収係数が比較的小さい為にやや有利と考えられる。しかしこのn型アモルファスシリコンでも光の吸収ロスがある点でp型と変わりない。

～5.0%、好ましくは1～2.0%である。

基板の温度は200～300°Cが好ましく、透明電極(ITO, SnO<sub>2</sub>等)を蒸着したガラスや高分子フィルム、金属等、太陽電池の構成に必要なあらゆる基板が含まれる。

太陽電池の基本構成は、例-1の(a), (b)に代表例が示される。(a)はp層から光を照射するタイプで、例えばガラス-透明電極-p-i-n-Agの構成、(b)はn層から光を照射するタイプで、例えばステンレス-p-i-n-透明電極の構成である。その他の、p層と透明電極の間に薄い絶縁層をつけたり、薄い金属層をつけた構造でもよい。要はp-i-n接合を基本とするものであればいかなる構成でもよい。

「(a)はその導通体、又はフッ化シラン若しくは、シラン若しくその導通体、又はこれらとの混合物のグロー放電分解で得られるお10<sup>-1</sup>秒以上のキャリヤー寿命で約10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup>ev<sup>-1</sup>以下の局在単位密度および10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>/V以上の表面積をもつ真性アモルファスシリコン。(以下、1型e-81という)を1層として、p層とn層ドープ半導体で複合し

本発明者は、pin型光電変換の効率を改善する為に観察研究した結果、シラン又はその導通体、フッ化シラン又はその導通体から逃げれる少なくとも一種以上のガスと、ハイドロカーボン、フッ化ハイドロカーボン、アルキルシラン又はフッ化アルキルシラン又はその導通体から逃げれる少なくとも一種以上のガスとの混合物をプラズマ分解して得られるアモルファスシリコンカーバイトのドープ薄膜をpin接合光電素子のp又はn層の少なくとも一万に用いる事により効率を大巾に改善できることを見い出したので、太陽電池や光スイッチ等の光電素子として用いることができる。以下にその詳細を説明する。

本発明のアモルファスシリコンは、シラン(81B<sub>4</sub>)又はその導通体又はフッ化シラン又はその導通体、又はこれらの混合物と、水素又は水素で希釈したアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスとの混合ガスを、容量結合法又は導通結合法による高純度グロー分解又は電離グロー放電分解することにより得られる。混合ガス中のシランの濃度は、通常0.5

たpin接合 造にするわけであるが、不発明では p層又はn層の少なくとも一方、すなわち光を照射する側にアモルファシリコンカーバイトを用いる事を特徴とする。p層とn層の両方に用いてよい。又アモルファシリコンカーバイトを用いないドープ層は、上記1種a-B1をn型で用いる場合は周期率表V族の元素でドープし、n型で用いる場合は周期率表V族の元素でドープすればよい。

本発明のアモルファシリコンカーバイトは、シラン又はその誘導体、フッ化シラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスと、ハイドロカーボン、フッ化ハイドロカーボン、アルキルシラン又はフッ化アルキルシラン又はその誘導体から選ばれる少なくとも一種以上のガスとの混合物をプラズマ分解、好ましくはグロー放電分解して得られる。上記のシリコン化合物としてはシラン SiH<sub>x</sub> 又は Si<sub>n</sub>H<sub>2n+1-x</sub> で示されるシラン誘導体、又は Si<sub>n</sub>F<sub>m</sub>H<sub>2n+m</sub> (m=1~6) で示される誘導体および Si<sub>n</sub>F<sub>m</sub>H<sub>2n+1-x</sub> で示される誘導体

代表されるシリコンの水素及び/又はフッ化物などがる。炭素化合物としてはフッ化メタン CF<sub>4</sub> 又は O<sub>n</sub>F<sub>m</sub>H<sub>2n+1-x</sub> で示されるフロロハイドロカーボン誘導体、又はその不飽和誘導体がある。ハイドロカーボンとしては、飽和脂肪族ハイドロカーボン (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)、不飽和脂肪族ハイドロカーボン (例えばエチレン、プロピレン等の一般式 C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>) がある。要はアモルファシリコンカーバイトを得るためにシリコン源としては、B1の水素及び/又はフッ素誘導体で蒸気圧のあるもの、また炭素源としては、Cの水素及び/又はフッ素誘導体で蒸気圧のあるものでありさえすればいかなるものでもよいのである。シリコンカーバイトの組成について、グロー放電分解して得られる膜の組成を用い B1 原子数と C 原子数の比 a-B1<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub> で示す。例えば、膜中の C 原子と B1 原子の割合が 1 : 1 の場合 a-B1<sub>(0.5)</sub>C<sub>(0.5)</sub> と示す。膜中の C 原子や B1 原子の組成比は IMA, SIMS, オージエ、エスカ、等の電子分光によつて求めらる事ができる。

本発明では a-B1<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub> のアトミックフラク

が用いられる。

本発明の a-B1<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub> においても日又はアが重要な役割をしている。フッ化シラン、シランのグロー放電分解で得られアモルファシリコン中の日又はアと同様に、ベンダリングメントのターミネーターとして働くらしくあと考へられる。日及び/又はアの濃度は基板温度等の製作条件で大きく変わるが、不発明では基板温度は 200℃~350℃が好ましく、この場合、3 atom% から約 20 atom% が膜中に含まれる。

上述した a-B1<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub> と a-B1 のヘテロ結合光電子子について以下に具体的に説明すると、次の通りである。代表的な構造は透明電極/p層 a-B1<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub> / 1 層 a-B1 / n 層 a-B1 / 電極の構造で、透明電極物から光を照射すると透明電極は ITO や SnO<sub>2</sub> 特に SnO<sub>2</sub> が好ましく、ガラス基板にあらかじめ蒸着して用いたり p 層 a-B1<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub> 上に直接蒸着してもよい。

p 層 a-B1<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub> 層の厚みは約 30 Å から 300 Å 好ましくは 50 Å から 200 Å、1 層 a-B1 層

の厚みは本発明の場合限定されないが約25.0 Å～10000 Åが用いられる。n型a-Si層はオミクロンタクトをとるための層で厚みは限定されないが約150 Å～600 Åが用いられる。又このn型a-Siの代わりに本発明のn型a-Si<sub>(x-x)</sub>C<sub>(x)</sub>を用いてもよい。

もう1つの代表的な構造は

透明電極/n型a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>/i型a-Si/p型a-Si/電極の構造で、透明電極側から光を照射する。n型a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>の厚みは約30 Åから300 Å好ましくは50 Å～200 Å、i型a-Si層の厚みは限定されないが約2500 Å～10000 Åが通常用いられる。p型a-Si層の厚みは限定されないが約150 Å～600 Åが用いられる。又このp型a-Siの代わりに本発明のp型a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>を用いても良い。透明電極の素材及び蒸着法については前同様である。

次に実施例により本発明の効果について説明する。内径11 mmの石英反応管を用い14.56 MHzの高周波でグロー放電分解を行う。i型a-Siは、

水素で希釈したシランを2～10 Torrでグロー放電分解して得られる。n型a-Siは水素で希釈したシランとフォスフィン ( $pB_3/SiH_4 = 0.5 \text{ atom}$ ) を同時にグロー放電分解して得られる。p型a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>は水素で希釈したシラン、メタン ( $CH_4$ )、ジボラン ( $B_2H_6$ ) ( $B/(Si+C) = 0.10 \text{ atom}$ ) を同時にグロー放電分解して得られる。ここでa-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>は、グロー放電時のガス組成を調整してそのアトミックフラクションxが0.85～0.05になるようにした。

太陽電池の構成は、25Ω/□の $S_{iO_2}$ 薄膜のついたガラス基板の $S_{iO_2}$ 面にp型a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>、i型a-Si、n型a-Siの順に堆積し総膜厚3.3 mm<sup>2</sup>のアルミニウムを蒸着してAM-1 (100 mW/cm<sup>2</sup>) のソーラーシュミレーターで太陽電池特性を調べた。グロー放電時の基板温度は250 °Cで行つた。又、i層は5000 Å、n層は500 Å、p型a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>層の厚みは135 Åである。

p型a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>の熱出射による太陽電池特性を図-2に示す。この図から知るようシラ

ン100 % ( $Si_1C_0$ ) の場合、変換効率(以下、 $\eta$ といふ)4.6 %であるのに對して本発明のa-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>を用いると $x = 0.05$ でも $\eta = 5.4$  %と増加し、 $x = 0.2$ では $\eta = 7.1$  %にも改善される。 $x = 0.4$ では $\eta = 7.2$  %にも達しシラン10.0 %の時に比し極めて高い値が得られる。

$\eta$ が0.5以上で効率は低下傾向を示すが、これはp型a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>の抵抗が大きくなる事によるフィルファクター(以下、FFと言ひ)の低下であり、短路電流(以下 $J_{sc}$ といふ)はほとんど変りなく、不発明のa-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>を用いる事によつて、p層での光吸収ロスの減少による $J_{sc}$ の増加と開放電圧(以下、 $V_{oc}$ といふ)の增加により、効率の改良ができたものと考えられる。

これらの結果は $SiF_4$ と $CH_4$ を用いても全く同様であつた。

(次頁へ続く)

次にa-Si<sub>(0.05)</sub>C<sub>(0.95)</sub>の組成でBのドープ量を $B/(Si+C) = 0.005 \text{ atom}$ から2.0 atomまでとえて太陽電池を作り同様の測定を行つた。(図-3)。又P型a-Si<sub>(0.05)</sub>C<sub>(0.95)</sub>の空間における電気伝導率のボロンドープ量依存性の変化は図-4に示されている。

ドープ量が少ないと $\eta$ と $V_{oc}$ が低いがP型a-Siの時よりもはるかに良い効率(η)を示す。又ドープ量が0.5 %以上になると $J_{sc}$ が低下する。これはBを高濃度にドープすると光の吸収係数が増大する為である。以上の太陽電池特性とP型a-Si<sub>(0.05)</sub>C<sub>(0.95)</sub>膜の電気伝導率(図-4)を比較して判るようボロンのドープ量はP型a-Si<sub>(0.05)</sub>C<sub>(0.95)</sub>の伝導度が $10^6 (\Omega \cdot cm)^{-1}$ 以上になるようドープするのが好ましい。

次にn型a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>を用いる実施例について説明する。ステンレス基板上に $B_2H_6$ を1モルドープしたP型a-Siを200 Å、その上にi型a-Siを5000 Åさらに $SiF_4$ でドープしたn型a-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>(x)</sub>を100 Åグロー放電分解して堆積させる。a-Siは

シラン SiH<sub>4</sub>を、n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>は SiH<sub>4</sub>と CH<sub>4</sub>を夫々用いてグロー放電分解した。さらにITOを電子ビーム蒸着して同様に太陽電池特性を調べた。n型 n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>のPのドープ量を P/(Si+C) = 0.5 atom%としてアトミクタフラクションxを0.05から0.85まで変更した場合の太陽電池特性を図-5に示す。xが0.5まではほぼ連続的で J<sub>sc</sub>が増加し、FF、Vocも増加する。一方FFは x > 0.5で低下している為にVocも低下するが x = 0.5では変換効率は7.3%にも改良されている。n型 n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub> (図5中で x = 0) の場合 x = 4.9%であり x = 0.05~0.85の間で著しい改良を示す。n型 n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>でのPのドープ量を P/(Si+C) = 0.005~2 atom%まで変えた時の太陽電池特性を図-6に示す。ドープ量の増加と共に J<sub>sc</sub>、FF、Vocが増加しているのが判かる。n型 n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>の室温での電気伝導率のドープ量依存性 (図-4) からPのドープ量は電気伝導率が 10<sup>7</sup> (Ω·cm)<sup>-1</sup>以上であるようにするのが好ましいと言える。

シランのグロー放電分解でメタン、エタン等の

ハイドロカーボンを混合してグロー放電分解してアモルファスシリコンカーバイトの得られる事は既に知られている [例えば D. A. Anderson and W. E. Spear, Phil. Mag. 35, 1 (1977)]。しかしながら、シランとメタンで得られる n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>を真性領域に用いた太陽電池は、D. E. Carlsonらの実験によりメタンを含まない場合、2.27%の効率が、1.0%のメタンを含むと1.4%に低下し、さらに3.0%のメタンを含む場合、0.08%と極端に低下してしまう事が知られていた (例えば Topics in Applied Physics Vol. 36, Amorphous Semiconductors p=311 (M. H. Brodsky, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 刊1979年))。従つて、従来はメタン等のハイドロカーボンは不純物として好ましくないとされていた。

本発明者は、アモルファスシリコンカーバイトをp型又はn型にドープし p-n接合光電素子の感材科に利用して大巾な効率を改善したものであり、その効果は驚くべきものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

図-1 (a)はp型側から光を照射するタイプの光電素子を示す構造図であつて、図中19はガラス、20は透明電極、21はp型 n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>、22はn型 n-Si<sub>(1-x)</sub>、23はn型半導体 (例えばn型 n-Si)、24は電極である。図(b)はp型側から光を照射するタイプを示す構造図で、25は電極基板、26はp型 n-Si<sub>(1-x)</sub>、27はn型 n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>、28は透明電極である。図-2はp型 n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>/i-n型 n-Si ヘテロ接合光電素子において、Bのドープ量を B/(Si+C) = 0.1 atom%とした時のxによる太陽電池特性を示すグラフである。このグラフにおいて、1は短路電流 J<sub>sc</sub>(mA/cm<sup>2</sup>)、2はフィルファクタ - FF、3は開放電圧 Voc(volt)、4は変換効率 η(%)である。図-3は、p型 n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>/i-n型 n-Si ヘテロ接合光電素子において、Bのドープ量を (Si+C)に対して 0.005~2.0 atom%と変えた時の太陽電池特性を示すグラフである。5は J<sub>sc</sub>、6はFF、7はVoc、8はηである。

図-4は、n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub>層においてP又はBのドープ量変化による室温での電気伝導率の変化を示すグラフである。9はボロン (B)ドープ、10はリン (P)ドープの場合である。図-5は、n型 n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub> / i-p n-Si ヘテロ接合光電素子においてリン (P)のドープ量を P/(Si+C) = 0.5 atom%とした時のxによる太陽電池特性の変化を示すグラフである。11は J<sub>sc</sub>、12は FF、13は Voc、14は ηを示す。図-6は、n型 n-Si<sub>(1-x)</sub>C<sub>x</sub> / i-p n-Si ヘテロ接合光電素子においてリン (P)のドープ量を (Si+C)に対して 0.005~2.0 atom%変化させた時の太陽電池特性を示すグラフである。15は J<sub>sc</sub>、16は FF、17は Voc、18は ηを示す。

特許出願人 社団法人生産技術振興協会  
代理人弁理士内田敏彦

図-2

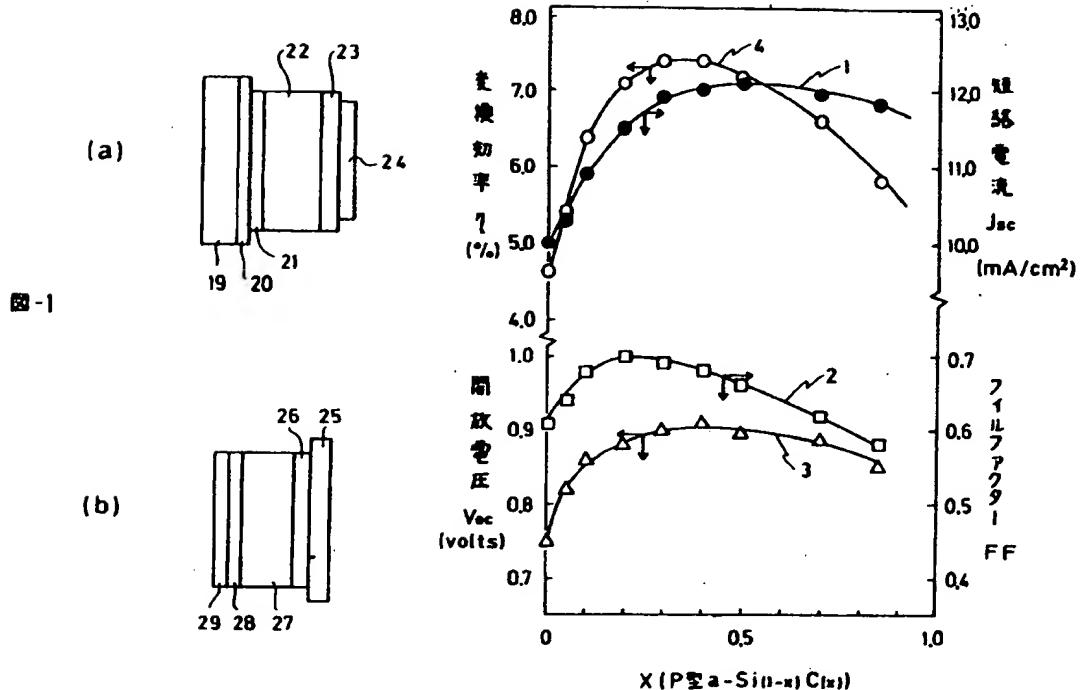


図-3

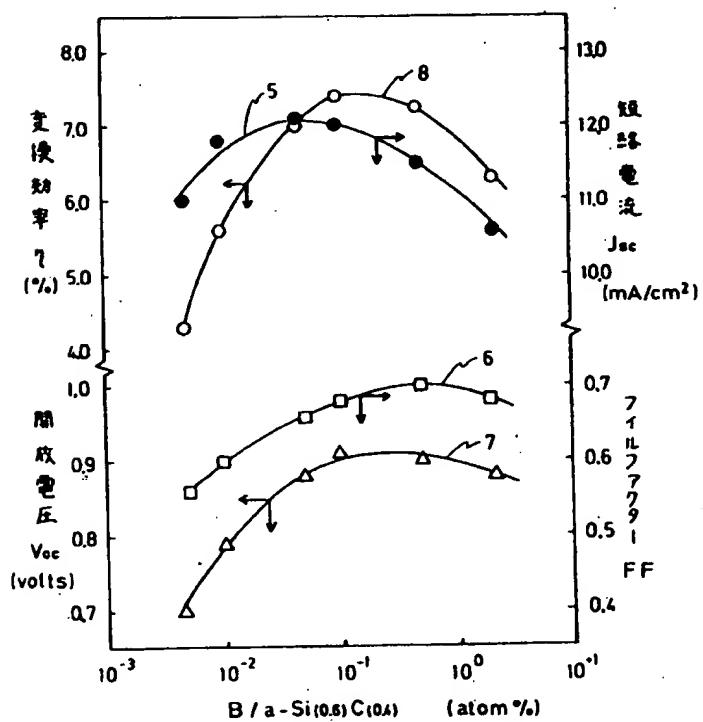


図-4

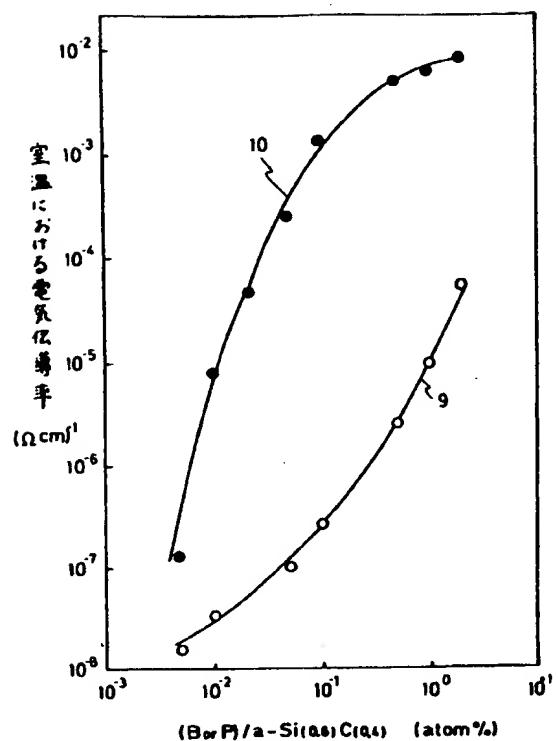


図-5

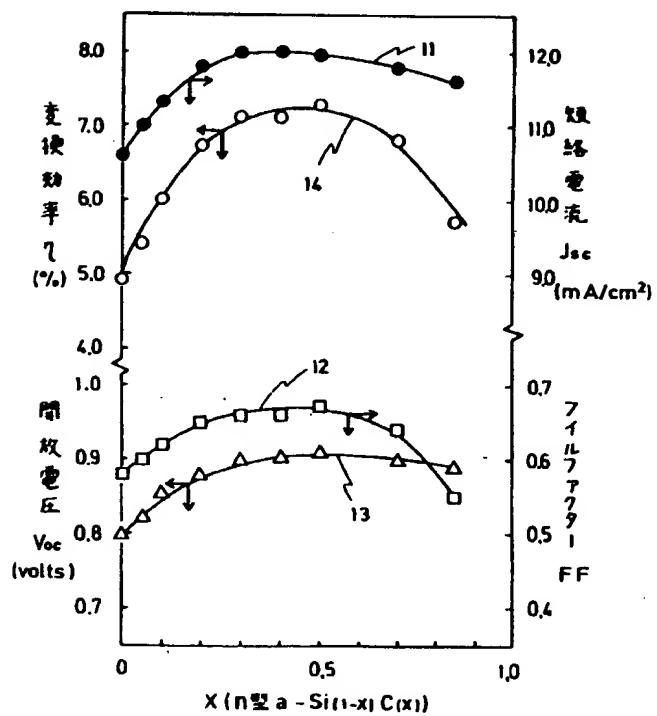


图-6

